

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005231

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-093263
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 3 2 6 3

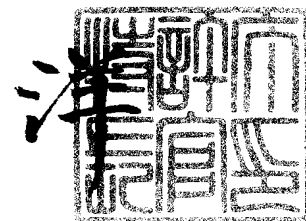
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 9 3 2 6 3
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 株式会社吉野工業所

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PJ022766
【提出日】 平成16年 3月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B65D 1/09
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県松戸市稔台3 1 0 株式会社 吉野工業所 松戸工場内
 【氏名】 高田 誠
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県松戸市稔台3 1 0 株式会社 吉野工業所 松戸工場内
 【氏名】 舘野 恭徳
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区大島3丁目2番6号 株式会社 吉野工業所内
 【氏名】 稲葉 淳一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区大島3丁目2番6号 株式会社 吉野工業所内
 【氏名】 早瀬 太之
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県伊勢原市三ノ宮3 8 0 株式会社 吉野工業所 基礎研
 究所内
 【氏名】 鈴木 正人
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県伊勢原市三ノ宮3 8 0 株式会社 吉野工業所 基礎研
 究所内
 【氏名】 須貝 昌弘
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県松戸市稔台3 1 0 株式会社 吉野工業所 松戸工場内
 【氏名】 今井 利男
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区大島3丁目2番6号 株式会社 吉野工業所内
 【氏名】 服部 政夫
【特許出願人】
 【識別番号】 0000006909
 【氏名又は名称】 株式会社 吉野工業所
【代理人】
 【識別番号】 100072051
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 杉村 興作
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 074997
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9808727

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

容器本体の内表面又は外表面の少なくとも一方に、ガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、

少なくとも前記被膜は、容器本体の表面に位置し窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含む有機系珪素化合物層と、この有機系珪素化合物層の表面に位置し酸化珪素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層からなることを特徴とする高いバリア性を有する合成樹脂製容器。

【請求項 2】

前記有機系珪素化合物層、酸化珪素化合物層が、蒸着膜である請求項 1 記載の容器。

【請求項 3】

前記有機系珪素化合物層、酸化珪素化合物層の屈折率が 1.3 ～ 1.6 の範囲である請求項 1 又は 2 記載の容器。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレンテレフタレート製ボトル（以下、PETボトルと言う。）に代表される合成樹脂製容器に関するものであり、該容器へのガスの透過、特に酸素ガス、炭酸ガスの透過を防止して、内容物の品質の安定保持を図ろうとするものである。

【背景技術】

【0002】

近年、清涼飲料や酒、油、醤油等を入れる容器としては廃棄、搬送、リサイクル等において取り扱いが容易であることから合成樹脂製のブロー容器が多用されている。

【0003】

ところで、この種の容器は、ガラス製の容器に比較して酸素ガスや炭酸ガスが透過するのが避けられないことから、内容物の品質を維持できるいわゆる、シェルフライフが短い不具合があった。

【0004】

このような問題に対処した従来技術としては、ボトルの内面に蒸着あるいはスパッタリングによってガスバリア性の高い被覆（ SiO_x ）をコーティングした容器、あるいは、珪素、炭素及び酸素を含み容器本体の表面に位置する化合物膜と、該化合物膜の表面に位置する酸化珪素化合物の二層膜とした容器等が提案されている（例えば特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】 特開2000-109076号公報

【0006】

上記従来の容器は、コーティングを施していない容器に比較して酸素バリア性（PETボトル酸素バリア性）を数倍以上向上させることができるとされており、内容物の品質を安定保持することが可能になったが、近年ではより長期にわたる安定保持を実現すべく、ガスバリア性の一層の改善が求められていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、より高いガスバリア性を有する新規な合成樹脂製容器を提案するところにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、容器本体の内表面又は外表面の少なくとも一方に、ガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、

少なくとも前記被膜は、容器本体の表面に位置し窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含む有機系珪素化合物層と、この有機系珪素化合物層の表面に位置し酸化珪素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層からなることを特徴とする高いバリア性を有する合成樹脂製容器である。

【0009】

上記の構成になる容器において、有機系珪素化合物層、酸化珪素化合物層は蒸着膜とするのが好ましく、その屈折率は1.3～1.6の範囲にあるものが特に望ましい。

【発明の効果】

【0010】

容器本体の表面（内外面）に、被膜の第一層として窒素を含有する有機系珪素化合物層を位置させ、該有機系珪素化合物層の表面に第二層として酸化珪素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層を成膜すると、二種の膜の相乗効果でもってガスバリア性が著しく改善される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、図面を用いて本発明をより具体的に説明する。

図1は二軸延伸ブロー成形によって成形されたPETボトルの要部をその断面について示した図である。

【0012】

図において、1は容器本体を構成する壁部、2は壁部1に設けられ容器内又は容器外へのガス（特に酸素ガスや炭酸ガス等）の透過を防止するバリア性の高い被覆である。

【0013】

被覆2は窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含み、容器本体1の外表面に位置する有機系珪素化合物層2aと、該有機系珪素化合物層2aの表面に位置し、酸化珪素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層2bからなる。

【0014】

上記の被膜2を構成する層のうち、有機系珪素化合物層2aについてはその層を形成する際に不活性ガス（Ar等の希ガス元素）の代りに窒素ガスを添加して該化合物層2aを、窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含んだ層にすることにより、ガスバリア性がさらに向上したバリア容器となる。

【0015】

ここに、珪素、炭素及び酸素を含む従来の有機系珪素化合物層はその層自体ほとんどガスバリア性を示すことがなく、本発明における有機系珪素化合物層2aについても上記従来の有機系珪素化合物層と同様であって、この点については大きな相違は見られない。

【0016】

しかしながら、従来の有機系珪素化合物層の表面にガスバリア性を有する化合物層（酸化珪素を主成分とするもの）を成膜した場合においては、該化合物層が本来もつガスバリア性を単に示すのみであって、本発明において得られるような二種の膜の相乗効果によるガスバリア性の著しい改善は期待できない。

【実施例1】

【0017】

PETボトルの表面に高周波パルスを用いたプラズマCVD法（パルス放電条件：ON（0.1sec）、OFF（0.1sec））により被膜を被成して該PETボトルの酸素バリア性（酸素透過性、及び水分透湿度）について調査を行った。その結果を表1、2にそれぞれ示す。

【0018】

なお、表1は、有機系珪素化合物層を設けるにあたってArガスを使用した場合の結果を示したものであり、表2は有機系珪素化合物層を設けるにあたって窒素ガスを使用した場合の結果であり、表1、2中、「DEPO」は放電時間（例えば8はパルス放電8secの意）であり、「HMDSO」はヘキサメチルジシロキサンであり、ガス流量の「sccm」は0°C、1気圧の状態です1分間に流れるガス量（cc）の意である。

【0019】

また、「原料ガスの組成比」はHMDSO、酸素、窒素、アルゴン等のガスが混合された状態の比であり、「透湿度40°C-75%RH」は保管環境の温度と相対湿度であり、「BIF」は未成膜品と比較したバリア改良率（Barrier Improvement Factor）である。

【0020】

表 1

| 試験項目 | 成 膜 条 件 | | | | | | | | | | | | | 膜厚 (Å) | 接触角 $\theta(^{\circ})$ | 屈折率 | 透過率10℃~75%RH g/day・本 | B I F | 備考 | |
|-------|---------|-------------|--------------|------------|----|-------------|--------------|----|----|----|----|---|------|-----------|---------------------------|------|-------------------------|--------|--------|------|
| | 2層成膜 | RF出力 (w) | RFQ (sec) | ガス流量(secm) | | 真空度 (Pa) | 原料ガスの組成比 (%) | | | | | | 酸素透過 | | | | | | | |
| | | | | HMSO | 酸素 | | アルゴン | 窒素 | Si | O | C | H | A r | | | | | | | N |
| 未成膜 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.0207 | — | 74.5 | — | 0.0422 | — | |
| 第一層のみ | — | 300 | 8 | 20.0 | — | 20 | — | 7 | 4 | 21 | 64 | 4 | 0 | 0.0203 | — | 606 | 94.8 | 0.0419 | — | |
| 第二層のみ | — | 450 | 12 | 5.0 | 20 | — | — | 6 | 26 | 17 | 51 | 0 | 0 | 0.00156 | 13.3 | 215 | 80.0 | 0.0331 | 1.28 | 比較例 |
| 第一層 | 300 | 8 | 20.0 | 2 | 20 | — | — | 7 | 4 | 21 | 64 | 4 | 0 | 0.0016 | 12.9 | 781 | 51.1 | 1.5 | 0.0284 | 1.49 |
| 第二層 | 400 | 12 | 5.0 | 20 | — | — | — | 6 | 26 | 17 | 51 | 0 | 0 | | | | | | | |

【表 2】

表 2

| 試験項目 | 成 膜 条 件 | | | | | | | | | | | | | | | 備考 | | | | | | | |
|-------|---------|-------------|---------------|-------------|----|------|-------------|--------------|----|----|----|---|------|---------|------|-----|--------------|-----------|----------------|----------------|-------|----------|-------|
| | 2層成膜 | RF出力 (w) | DPT0 (sec) | ガス流量 (sccm) | | | 真空度 (Pa) | 原料ガスの組成比 (%) | | | | | 酸素透過 | | 屈折率 | | 接触角 θ (°) | 膜厚 (Å) | 透過率 g/40y・本 | 透過率 g/40y・本 | B I F | | |
| | | | | HMDSO | 酸素 | アルゴン | | 窒素 | Si | O | C | H | Ar | N | | | | | | | | cc/day・本 | B I F |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 未成膜 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.0422 | — | | | |
| 第一層のみ | — | 300 | 8 | 20.0 | — | — | 20 | 7 | 3 | 21 | 52 | 0 | 7 | 0.0214 | — | 457 | 93.1 | 1.5 | 0.0400 | — | | | |
| 第一層のみ | — | 450 | 12 | 5.0 | 20 | — | — | 5 | 25 | 17 | 51 | 0 | 0 | 0.00156 | 13.3 | 215 | 80.0 | 1.4 | 0.0331 | 1.28 | | | |
| 第二層成膜 | 第一層 | 300 | 8 | 20.0 | 2 | — | 20 | 7 | 4 | 20 | 52 | 0 | 7 | 0.0012 | 17.3 | 714 | 30.2 | — | 0.0242 | 1.74 | | | |
| 第二層 | 450 | 12 | 5.0 | 20 | — | — | — | 6 | 23 | 17 | 51 | 0 | 0 | | | | | | | | | | |

【0 0 2 2】

表 1、2 より明らかなように、本発明にしたがう容器（表 2 の二層成膜）においては、Ar ガスを添加して有機系珪素化合物層を成膜した容器（表 1 の二層成膜）に比べて酸素バリア性（B I F 値）が 1. 3 倍程度、また、水分バリア性（透湿度、B I F 値）が 1. 2 倍程度向上しており、P E T ボトル単体の容器や、酸化珪素化合物を主成分とする層の

みを成膜したPETボトルよりも酸素バリア性、及び水分バリア性がさらに向上することが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0023】

より高いガスバリア性を備え、内容物の保存性に優れた合成樹脂製容器を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明にしたがう合成樹脂製容器の要部の断面を示した図である。

【符号の説明】

【0025】

1 側壁

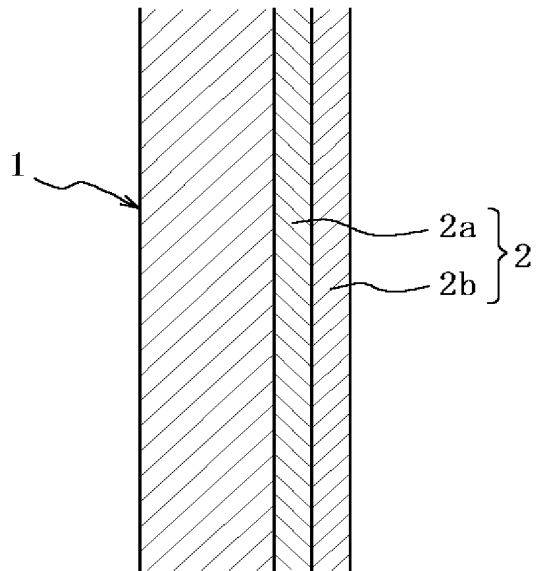
2 被覆

2 a 有機系珪素化合物層（第一層）

2 b 酸化珪素化合物層（第二層）

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いガスバリア性を備え、内容物の保存性に優れた合成樹脂製容器を提案する

。

【解決手段】 容器本体の内表面又は外表面の少なくとも一方に、ガスバリア性の高い被膜（２）を有する合成樹脂製の容器において、少なくとも前記被膜（２）を、容器本体の表面に位置し窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含む有機系珪素化合物層（２ a）と、酸化珪素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層（２ b）にて構成する。

【選択図】 図 1

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 9 0 9

19900823

新規登録

東京都江東区大島3丁目2番6号

株式会社吉野工業所